©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Darstellung acetonfreien Isobutyraldehyds.

Von Dr. **Wilhelm Fossek.**

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium des Professor Lieben.)

Im Verlaufe der vorstehenden Arbeit hat sich mir die Nothwendigkeit ergeben, nur reinen acetonfreien Isobutyraldehyd in Verwendung zu nehmen, um so eine Einwirkung des Acetons und anderer Nebenproducte, welche bei der Bereitung des Isobutyraldehyds entstanden sein könnten, auf die durch den Einfluss des Kalihydroxyds entstehenden Producte im Vorhinein auszuschliessen. Aber weder durch Waschen des Isobutyraldehyds mit Wasser noch durch fractionirte Destillation kann (bei den nahe liegenden Siedepunkten) eine Trennung vom Aceton erreicht werden und auch andere vorgeschlagene Methoden führen nicht zum Ziel.

Die Reindarstellung des Isobutyraldehyds durch Zersetzen der leicht entstehenden trimolecularen polymeren Modification konnte aber bis nun nicht geübt werden, da die Eigenschaft der krystallisirten Modification, sich mit Schwefelsäure versetzt, in Isobutyraldehyd umzusetzen, bis nun nicht bekannt war.

Indem es mir nun gelungen ist, diese Umsetzung der leicht rein zu erhaltenden krystallinischen Modification in Isobutyraldehyd durch Versetzen mit etwas Schwefelsäure und Erwärmen im Wasserbade zu bewerkstelligen, hat sich zugleich eine einfache Methode zur vollkommenen Reindarstellung des Isobutyraldehyds ergeben.

Zur Rohdarstellung des Aldehyds benützte ich das von mir schon früher veröffentlichte Verfahren,[1] nur brachte ich in der Technik der Ausführung insoferne eine Vereinfachung an, als ich

[1] Monatshefte für Chemie II, 614.

durch Einschaltung eines den Dephlegmatoren nachgebildeten Apparates zwischen Entwicklungsgefäss und Kühler, mit der Darstellung gleichzeitig die Fractionirung verband. Ich erhielt so in einer Operation einen Aldehyd als Product, der beim Versetzen mit Schwefelsäure und nachherigem Stehenlassen an einem kühlen Ort nach einigen Tagen krystallinisch erstarrte.

Den Apparat zu seiner Erzeugung stellte ich nun in der Weise zusammen, dass ich im Verschlusskork des Entwicklungskolbens, der mit Isobutylalkohol beschickt war, drei Bohrungen anbrachte. Durch zwei dieser Bohrungen wurde ein Kohlensäurestrom und das erwärmte Oxydationsgemisch eingeführt; in die dritte Bohrung war eine Röhre eingepasst, welche zur Wegführung der entstandenen Oxydationsproducte diente und bis nahe an den Boden eines zweiten Kolbens führte, der in einem Wasserbad auf 70—80° erwärmt wurde. Dieser Kolben war nun vermittelst einer Henningerischen oder ähnlichen Destillationröhre mit dem Kühler in Verbindung.

Durch die angebene Einschaltung des zweiten Kolbens wurde erreicht, dass sich die durch den ziemlich raschen Dampfstrom in grosser Menge mitgerissenen höher siedenden Producte — wie Wasser, unveränderter Alkohol, Isobuttersaures Isobutyl u. a. — darin ansammelten, während die unter der Temperatur des Wasserbades siedenden weggeführt wurden. Die sich in dem im Wasserbade befindlichen Kolben ansammelnden Flüssigkeiten leisteten aber zugleich auch als Waschflüssigkeit einen erheblichen Dienst, indem die im Entwicklungskolben erzeugten Dämpfe gezwungen werden beim Austritt aus der bis an den Boden dieses Gefässes reichenden Verbindungsröhre sich einen Weg durch die kühlere Flüssigkeit zu bahnen.

Haben die Dämpfe den zweiten Kolben passirt, so sind sie schon von dem grössten Theil der mitgerissenen Verunreinigungen befreit und gelangen durch die aufsteigende Destillirröhre, in welcher sie noch einen weiteren Theil der höher siedenden Producte verlieren, in Kühler und Vorlage.

Der in der Vorlage angesammelte Aldehyd ist schon genügend rein, um sich ohne weitere Fractionirung durch Versetzen mit etwas concentrirter Schwefelsäure (circa 1 Grm. auf 100 Aldehyd)

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

oder auch Chlorwasserstoffsäure zu polymerisiren. Abkühlen beschleunigt das Entstehen der Krystalle.

Die erhaltenen Krystalle wurden am Filter gesammelt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen, zwischen Filterpapier getrocknet und so aufbewahrt.

Bei Bedarf an Isobutyraldehyd wurden die Krystalle im Wasserbade geschmolzen, mit wenigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt und im Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt. Nach circa einstündigem Kochen der Flüssigkeit war stets die ganze Menge des Polymeren in Isobutyraldehyd umgesetzt, welcher bei vorgenommener Destillation mit constantem Siedepunkt überging.

Der auf diese Weise gewonnene Isobutyraldehyd zeigte einen Siedepunkt von 63° (741 Mm. bei 0°) und hatte die Dichte 0·8057 bei 0°, 0·7898 bei 20°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Seine Dämpfe eingeathmet, verursachen Üblichkeiten und Kopfschmerzen.